

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-312459

(43)公開日 平成9年(1997)12月2日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 3/06			H 0 5 K 3/06	E
G 0 3 F 7/26	5 1 1		G 0 3 F 7/26	5 1 1
H 0 5 K 3/42	6 2 0	7128-4E	H 0 5 K 3/42	6 2 0 A

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-128654

(22)出願日 平成8年(1996)5月23日

(71)出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72)発明者 竹添 浩司

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(54)【発明の名称】 スルーホールを有するプリント基板の製造方法

(57)【要約】

【課題】製造時に埃の発生や基板表面の傷付の問題がなく、かつスルーホール部に欠陥がなく、しかも精細な回路パターンを有するプリント基板を製造する。

【解決手段】スルーホール部を有する基板のスルーホール部に、ポジ型レジストインクを埋め込んだ後、スルーホール部以外の基板表面に付着した不要なポジ型レジストインクを除去するために基板表面に紫外線を照射し現像を行って不要なポジ型レジストインクを除去した後、該基板上に可視光レーザー感光型レジスト層を形成し、該可視光レーザー感光型レジスト層に可視光レーザー光線をパターン状に露光し、現像することを特徴とするプリント基板の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スルーホール部を有する基板のスルーホール部に、ポジ型レジストインクを埋め込んだ後、スルーホール部以外の基板表面に付着した不要なポジ型レジストインクを除去するために基板表面に紫外線を照射し現像を行って不要なポジ型レジストインクを除去した後、該基板上に可視光レーザー感光型レジスト層を形成し、該可視光レーザー感光型レジスト層に可視光レーザー光線をパターン状に露光し、現像することを特徴とするプリント基板の製造方法。

【請求項2】 (1) スルーホール部を有する基板のスルーホール部に、ポジ型レジストインクを埋め込む工程、(2) スルーホール部以外の基板表面に付着した不要なポジ型レジストインクを除去するために、基板表面に紫外線を照射し現像を行ってスルーホール部以外の基板表面に付着した不要なポジ型レジストインクを除去する工程、(3) 上記工程(2)によって得られたスルーホール部が埋め込まれた基板上に、液状の可視光レーザー感光型レジストを塗布、乾燥してレジスト層を形成する工程、(4) 該レジスト層にパターン状に可視光レーザー光線を照射し、ついで現像を行って、少なくともスルーホール部を覆うレジストパターンを基板上に形成する工程、(5) 基板上のレジストパターンが形成されていない露出部をエッチングすることにより回路パターンを形成する工程及び(6) 基板上に残存するレジストパターン及びスルーホール部に埋め込んだポジ型レジストインクを除去する工程、を順次行うことを特徴とする請求項1に記載のプリント基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、スルーホール部を有する基板に、可視光レーザー感光型レジストを用いて、スルーホール部に欠陥のないプリント基板を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】 スルーホール部を有するプリント基板を製造する場合、液状レジストをスプレー塗装法やロール塗装法にて、直接、基板に塗装してもスルーホール部に液状レジストを塗装することはできず、この内部やコーナー部の銅はエッチング工程でエッチング液により一部溶解し、断線などの不具合が生じる。

【0003】 従来、スルーホール部をエッチング液から保護するために、通常、ドライフィルムレジストによるテンディング法や、紫外線硬化型又は熱硬化型の穴埋めインキをスルーホール部に充填し硬化させて穴埋めを行った後、基板表面に余分に付着した穴埋めインキをブラシやバフなどを用いて研磨することにより除去し、ついで得られた穴埋め基板に対して液状レジストをスプレー法、カーテン塗装法、ロール塗装法などによって塗装し、ついでフォトマスクを介してパターン状に露光、現

像、エッチングする方法が行われていた。

【0004】 しかしながら、テンディング法では、スルーホール部のランド幅を狭くすることができず、さらに用いるドライフィルムレジストは液状レジストに比べ高価でありコスト高になるという問題がある。また穴埋めインクを穴埋めする方法においては、穴埋めした後、余分に付着した穴埋めインクを研磨する工程で、除去された穴埋めインクにより埃が発生したり、基板表面に傷がつくという問題があった。また、フォトマスクを使用する写真法では、フォトマスクを製造する工程が必要であるのはもちろんのことパターン状に露光するためのフォトマスクの位置合せに限界があり、精細な回路パターンが要求される場合には、精度が十分でなく対応できないという問題があった。

【0005】 そこで本発明者らは、ドライフィルムレジスト及び写真法のいずれをも使用せずに、スルーホール部を有する基板に、埃の発生や基板表面の傷付の問題がなく、かつ精細な回路パターンを形成できる、プリント基板の製造方法について鋭意研究の結果、穴埋めインクとしてポジ型レジストインクを使用し、穴埋め基板に塗布するレジストとして、可視光レーザー感光型レジストを用いることにより上記目的を達成できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、スルーホール部を有する基板のスルーホール部に、ポジ型レジストインクを埋め込んだ後、スルーホール部以外の基板表面に付着した不要なポジ型レジストインクを除去するために基板表面に紫外線を照射し現像を行って不要なポジ型レジストインクを除去した後、該基板上に可視光レーザー感光型レジスト層を形成し、該可視光レーザー感光型レジスト層に可視光レーザー光線をパターン状に露光し、現像することを特徴とするプリント基板の製造方法を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明方法において使用する基板としては、電気絶縁性のガラスエポキシ板などのプラスチック板やプラスチックフィルム等の表面に、銅、アルミニウムなどの金属箔を接着することによって、あるいは銅などの金属又は酸化インジウム-錫(ITO)に代表される導電性酸化物などの化合物を真空蒸着や化学蒸着などの方法で導電性皮膜を形成することによって、表面を導電性とした基材に、スルーホール(T/H)を設けT/H内面に、例えば銅メッキなどの方法によって導電性皮膜を形成してなる基板など、表面及びT/H内面に導電性皮膜を形成してなる基板を挙げることができる。本発明においてスルーホール(T/H)は、表面から裏面まで貫通したスルーホールであっても、貫通していないスルーホールのいずれであってもよい。

【0008】 上記基板のT/Hを穴埋めするために使用

されるポジ型レジストインクとしては、ポジ型の液状フォトレジストであれば制限なく使用することができる。

【0009】上記ポジ型レジストインクの代表例としては、例えば、アクリル樹脂などの基体樹脂にキノンジアジドスルホン酸をスルホン酸エステル結合を介して基体樹脂に結合させた樹脂を主成分とする組成物（特開昭61-206293号公報参照）、アクリル樹脂などの基体樹脂にヒドロキシルアミンとキノンジアジドスルホン酸とをウレタン結合及びスルホンイミド結合を介して結合させた樹脂を主成分とする組成物（特開平1-121375号公報参照）、アクリル樹脂とエポキシ化合物、フェノール性水酸基を有する芳香族又は複素環式カルボン酸及びキノンジアジドスルホン酸ハライドを反応せしめて得られた感光剤との混合物を主成分とする組成物（特開平2-42446号公報参照）、キノンジアジドスルホン酸類をスルホン酸エステル結合を介して導入したフェノール性水酸基とカルボキシ基又はアミノ基を同一ポリマー分子中に有する感光性樹脂を主成分とする組成物（特開昭61-206293号公報参照）、カルボキシ基含有ポリマーとキノンジアジドスルホン酸類をスルホン酸エステル結合により導入したフェノール性水酸基を有するポリマーとを混合した組成物（特開平3-100073号公報参照）、カルボキシ基含有アクリル樹脂フェノール性水酸基を有する芳香族カルボン酸エステルとキノンジアジド類とのスルホン酸エステルの混合物を主成分とする組成物（特開平3-100074号公報参照）、アルカリ可溶性樹脂、キノンジアジド化合物からなるポジ型レジスト組成物に、アミノ基含有フェノール化合物を混合したレジスト組成物（特開平5-53314号公報参照）、キノンジアジド単位を含む感光性化合物もしくは樹脂に、特定のアニリン単位を有する樹脂を混合した組成物、又はこの組成物に特定の水溶性もしくは水分散性のアクリル樹脂を混合した組成物（特開平7-34015号公報参照）などを挙げることができる。

【0010】上記ポジ型レジストインクを用いて基板のT/Hに穴埋めする方法としては、穴埋めできる方法であれば特に制限なく使用でき、例えば基板表面にポジ型レジストインクを載せスキジで擦りつける方法などを挙げることができる。

【0011】穴埋めした後、溶剤除去などのため必要に応じて加熱し、ついで基板表面に紫外線が照射、露光される。この紫外線照射により基板表面に余分に付着したポジ型レジストインクが次工程の現像により除去されるように分解又は変性される。T/H内には、紫外線が十分に到達しないのでT/H内のポジ型レジストインクは次工程の現像により除去されない。

【0012】照射される紫外線は、300nm～450nmの波長を有する光線であることが好ましい。この光源としては、例えば、太陽光、水銀灯、キセノンランプ、アーク灯、メタルハライドランプなどが挙げられる。紫外線の照射量は、通常、30～2000mJ/cm²

m²、好ましくは50～1000mJ/cm²の範囲内である。

【0013】上記紫外線照射後に現像を行うことによって、照射により分解又は変性を受けた余分なポジ型レジストインクが除去される。現像に用いられる現像液としては、pH約9～13の、苛性ソーダ水溶液、苛性カリ水溶液、メタケイ酸ソーダ水溶液、炭酸ソーダ水溶液、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド水溶液などのアルカリ水を挙げることができる。

【0014】上記現像後に、通常、水洗、乾燥が行われる。ついで得られた穴埋め基板に、本発明においては、可視光レーザー感光型レジストが塗布、乾燥され、可視光レーザー感光型レジスト層が形成されるが、紫外線硬化型レジストを塗布、乾燥させることもできる。紫外線硬化型レジストの場合は、フォトマスクを介して紫外線をパターン状に露光する写真法にて露光を行うことができる。

【0015】本発明において、可視光レーザー感光型レジストとしては、可視光レーザーの照射により照射部と非照射部とで、後工程の現像工程における溶解性に差を生じパターンを形成できるプリント基板用の液状レジストであれば特に制限なく使用することができる。

【0016】可視光レーザー感光型レジストの代表例としては、光照射により架橋又は重合しうる感光性基を含有する光硬化性樹脂と可視光線に対し有効な光重合開始剤系とを組合わせたものを挙げることができる。

【0017】上記光硬化性樹脂の感光性基としては、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、シンナモイル基、アリル基、アジド基、シンナミリデン基などを挙げることができる。光硬化性樹脂は、一般に1,000～100,000、好ましくは3,000～50,000の範囲の数平均分子量を有することが好ましく、また感光性基を0.2～5mol/kg樹脂の量有することが好ましい。

【0018】上記光硬化性樹脂は、例えば、カルボキシ基を有する酸価60～500程度の高酸価アクリル樹脂に、グリシジルメタクリレートやグリシジルアクリレートなどのグリシジル基含有重合性不飽和化合物を付加させることによって得ることができる。

【0019】前記可視光線に対し有効な光重合開始剤系としては、例えば、ヘキサアリアルビスイミダゾールとp-ジアルキルアミノベンジリデンケトンまたはジアルキルアミノカルコンとを組合せた系（特開昭54-155292号公報参照）、カンファーキノと染料とを組合せた系（特開昭48-84183号公報参照）、ジフェニルヨードニウム塩とミヒラーケトンとを組合せた系（GB2020297A号公報参照）、S-トリアジン系化合物とメロシアニン色素とを組合せた系（特開昭54-151024号公報参照）、S-トリアジン系化合物とチアピリリウム塩とを組合せた系（特開昭58-40302号公報参照）、ジアルキルアミノクマ

リン系増感剤と鉄-アレン錯体又はチタノセン化合物とを組合せた系(特開平3-223759号公報参照)などを挙げることができる。

【0020】可視光レーザー感光型レジストの市販品としては、関西ペイント社製の、ゾンネLDS、ゾンネLDDなどを挙げることができる。

【0021】穴埋め基板上への可視光レーザー感光型レジスト層の形成方法としては、可視光レーザー感光型レジストをスプレー塗装、静電塗装、ロール塗装、カーテンフロー塗装、スピコート法、シルクスクリーン印刷、ディッピング塗装又は電着塗装などの方法で塗装し、乾燥する方法などを挙げることができる。レジスト層の膜厚は、特に限定されるものではなく用途に応じて適宜設定すればよいが、通常、乾燥膜厚で0.5~50 μm 、特に3~30 μm の範囲であることが好ましい。

【0022】本発明方法においては、上記のようにして穴埋め基板上に可視光レーザー感光型レジスト層を形成した後、レジスト層にパターン状に可視光レーザー照射による露光し、ついで現像によりレジストパターンを形成する。

【0023】可視光レーザー照射によるパターン状の露光は、例えば可視光レーザーをCADデータに基づいてレーザー走査する方法などの、可視光レーザーによる直接描画法によって行うことができる。可視光レーザーの照射源としては、アルゴンイオンレーザー、エキシマレーザー、炭酸ガスレーザーなどが挙げられる。照射量は通常、0.1~50 mJ/cm^2 、好ましくは0.5~10 mJ/cm^2 の範囲内が適当である。上記露光によって、レジスト層がネガ型である場合には露光部が硬化され、未露光部が現像によって除去され、一方、レジスト層がポジ型である場合には露光部が分解、イオン形成などにより現像液に溶解されやすくなり、露光部が現像によって除去される。

【0024】上記露光後の現像は、露光されたレジスト層を、レジストに応じた現像液、例えば、酸現像液、アルカリ現像液、水もしくは有機溶剤に浸漬する方法、又はレジストにこれらの現像液をスプレーする方法などによってレジストを洗浄することによって行うことができる。現像条件は特に限定されるものではないが、通常、15~40℃で15秒~5分の範囲で行うことが好ましい。現像後、必要に応じて水洗が行われる。この現像工程によってレジストパターンが形成される。このレジストパターンは、少なくともスルーホール部を覆うパターンであることが後工程であるエッチング工程のエッチング液からスルーホール部を保護する観点から好ましい。

【0025】上記現像工程を経て得られるレジストパターンが形成された基板は、レジストパターンが形成されていない露出部の導電性皮膜をエッチングすることにより回路パターンを形成することができる。

【0026】このエッチングは、基板上の導電性皮膜の

種類などに応じて選択されたエッチング剤を用いて行うことができる。例えば導電性皮膜が銅である場合には、塩化第二銅などの酸性エッチング液、アンモニア系エッチング液などを用いて行うことができる。このエッチングによって現像工程により露出した部分の導電性皮膜を除去することができる。

【0027】上記エッチング工程後、残存するレジスト層及びT/H部に埋め込んだポジ型レジストインクを除去することができる。これによって目的とするプリント基板を得ることができる。残存するレジスト層及び埋め込んだポジ型レジストインクの除去は、レジスト膜及びポジ型レジストインクを溶解、剥離するが、基板及び基板表面の回路パターンである導電性皮膜を実質的に侵すことのない溶剤を用いて行うことができ、例えば、苛性ソーダなどのアルカリ又は酸の水溶液や各種の有機溶剤を使用することができる。

【0028】

【実施例】実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

【0029】実施例1

樹脂酸価40 mgKOH/g 、ガラス転移温度10℃、重量平均分子量20,000のアクリル樹脂100重量部に対して、NT-200(東亜合成(株)製、ジアゾナフトキノン化合物)15重量部をメトキシプロパノール45重量部に溶解した液60重量部を加えてポジ型レジストを得た。

【0030】得られたポジ型レジストを、スルーホール(T/H)を有する板厚1.6mmの銅張り基板の直径0.3mmのT/Hにスキジを用いて埋めた。この際、T/H以外の基板表面にもポジ型レジストが付着した。ついで得られた穴埋め基板に対して、高圧水銀灯により365nmの紫外光を基板全面に500 mJ/cm^2 照射した後、35℃の0.5%炭酸ソーダ水溶液を用いてスプレー現像することにより基板表面に余分に付着したポジ型レジストを除去した。

【0031】ついで得られた基板表面に、可視光直描型レジスト「ゾンネLDS」(関西ペイント社製)を静電塗装し、60℃で10分間プレヒートすることにより膜厚10 μm の可視光直描型レジスト膜を形成し、さらにレジスト膜上にゾンネカバーS(関西ペイント社製、カバーコート膜形成剤)を静電塗装し、60℃で10分間プレヒートすることにより膜厚3 μm のカバーコート膜を形成した。得られたレジスト膜に対して、波長488nmのアルゴンイオンレーザーを用い、直接描画法により回路パターン状にレーザー照射を行った。ついで25℃の0.5%炭酸ソーダ水溶液を用いてスプレー現像を行った後、40℃の塩化第二銅水溶液を用いてエッチングを行い、さらに50℃の3%苛性ソーダ水溶液によって残存レジスト膜及びスルーホール部に穴埋めされたポジ型レジストを除去した。この結果、T/H内の銅表面

にも欠陥がない良好な回路基板が得られた。

【0032】実施例2

樹脂酸価40mgKOH/g、ガラス転移温度10℃、重量平均分子量20,000のアクリル樹脂100重量部に対して、NT-200（東亜合成（株）製、ジアゾナフトキノン化合物）7重量部をメトキシプロパノール45重量部に溶解した液60重量部を加えてポジ型レジストを得た。

【0033】得られたポジ型レジストを、スルーホール（T/H）を有する板厚1.6mmの銅張り基板の直径0.3mmのT/Hにスキジを用いて埋めた。この際、T/H以外の基板表面にもポジ型レジストが付着した。ついで得られた穴埋め基板に対して、高圧水銀灯により365nmの紫外光を基板全面に500mJ/cm²照射し、140℃で10分間加熱した後、35℃の0.5%炭酸ソーダ水溶液を用いてスプレー現像することにより基板表面に余分に付着したポジ型レジストを除去した。

【0034】ついで得られた基板表面に、実施例1と同様に、T/H内の銅表面にも欠陥がない良好な回路基板が得られた。

【0035】クレゾールノボラック樹脂の製造

製造例1

メタクレゾール50g、パラクレゾール50g、37重量%ホルマリン水溶液54g及びシュウ酸0.05gを三口フラスコに仕込み、攪拌しながら100℃まで昇温し10時間反応させた後、室温まで冷却し30mmHgまで減圧した。ついで徐々に150℃まで昇温し、水及び未反応モノマーを除去した。得られたクレゾールノボラック樹脂は重量平均分子量13000（ポリスチレン換算）であった。

【0036】実施例3

製造例1で得たクレゾールノボラック樹脂100重量部に対して、NT-200（東亜合成（株）製、ジアゾナフトキノン化合物）15重量部をメトキシプロパノール45重量部に溶解した液60重量部を加えてポジ型レジストを得た。

【0037】得られたポジ型レジストを、スルーホール

（T/H）を有する板厚1.6mmの銅張り基板の直径0.3mmのT/Hにスキジを用いて埋めた。この際、T/H以外の基板表面にもポジ型レジストが付着した。ついで得られた穴埋め基板に対して、高圧水銀灯により365nmの紫外光を基板全面に500mJ/cm²照射した後、35℃の2.5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシサイド（TMAH）水溶液を用いてスプレー現像することにより基板表面に余分に付着したポジ型レジストを除去した。

【0038】ついで得られた基板表面に、可視光直描型レジスト「ゾネLDS」（関西ペイント社製）を静電塗装し、60℃で10分間プレヒートすることにより膜厚10μmの可視光直描型レジスト膜を形成した。得られたレジスト膜に対して、波長488nmのアルゴンイオンレーザーを用い、直接描画法により回路パターン状にレーザー照射を行った。ついで25℃の0.5%炭酸ソーダ水溶液を用いてスプレー現像を行った後、40℃の塩化第二銅水溶液を用いてエッチングを行い、さらに50℃の3%苛性ソーダ水溶液によって残存レジスト膜及びスルーホール部に穴埋めされたポジ型レジストを除去した。この結果、T/H内の銅表面にも欠陥がない良好な回路基板が得られた。

【0039】実施例4

実施例1において使用したポジ型レジスト中に、アクリル樹脂100重量部に対して50重量部となる量のチタン白を分散させたものをレジストとして使用する以外は、実施例1と同様に行い、T/H内の銅表面にも欠陥がない良好な回路基板を得た。

【0040】

【発明の効果】本発明方法は、スルーホール部を有する基板に、穴埋めインクとしてポジ型レジストインクを使用し、穴埋め基板に塗布するレジストとして、可視光レーザー感光型レジストを用いることにより、スルーホール部を有する基板から、埃の発生や基板表面の傷付の問題がなく、かつスルーホール部に欠陥がなく、しかも精細な回路パターンを有するプリント基板を製造することができる。